

(54) HYDROPHILIC POROUS FILM MANUFACTURE THEREOF

(11) 3-178429 (A) (43) 2.8.1991 JP
 (21) Appl. No. 64-316591 (22) 7.12.1989
 (71) TERUMO CORP (72) YASUSHI NEMOTO(2)
 (51) Int. Cl.⁸. B32B5/18, B01D71/32, B01D71/38, B01D71/82, B05D1/18, B32B7/02, B32B27/30//B01D39/16, B01D69/02

PURPOSE: To endow the film with hydrophilic nature and sterilizability by gamma rays as the basic physical properties are kept as they are by a structure wherein covering layer, which is made of water-insoluble polymer having hydrophilic group, and moisture-containing layer, which consists of water-soluble polymer and multivalent alcohol, are formed in the order named onto the fine pore part and surface of fluorine-containing polymer porous film.

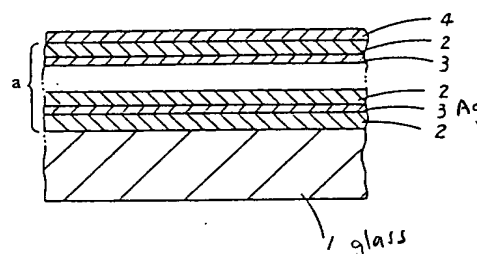
CONSTITUTION: Firstly, covering layer is formed onto the fine pore part and surface of porous film by immersing the porous film in the solvent solution of water-insoluble polymer having hydrophilic group and, after that, drying it. Further, moisture-containing layer is formed by immersing the resultant film in water solution consisting of the mixture of water-soluble polymer and multivalent alcohol. As the fluorine containing polymer used for the porous film, polyvinylidene fluoride, vinylidene-4 ethylene fluoride copolymer, vinylidene fluoride-6 propylene fluoride copolymer or mixed resin, which is prepared by properly mixing said polymers, are exemplified. As the water-insoluble polymer having hydrophilic group, partially saponified polyvinyl acetate, the mean saponification percentage of which lies within the range of 30 - 40 % and the mean degree of polymerization of which is 900 or more, is especially preferable.

(54) INFRARED RAY REFLECTING ARTICLE

(11) 3-178430 (A) (43) 2.8.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 65-47137 (22) 1.3.1990 (33) JP (31) 89p.53009 (32) 7.3.1989(2)
 (71) ASAHI GLASS CO LTD (72) KOICHI SUZUKI(3)
 (51) Int. Cl.⁸. B32B9/00, B32B7/02, C03C17/36

PURPOSE: To prevent deterioration from easily occurring during storage in manufacturing and transportation under the condition that available reflectance in IR region and transmittance in visible light region are maintained by a method wherein coating, which consists of $(2n+1)$ layers ($n \geq 1$) in total produced by laminating transparent oxide layers at $(2n+1)$ the layer ($n \geq 0$) and silver layer at $2n$ th layer ($n \geq 1$), is produced on transparent base and amorphous oxide layer is provided at the outermost layer.

CONSTITUTION: Under the condition that transparent oxide layer 2 is employed at the first layer, which comes into contact with transparent base 1, silver layer 3 is employed at the second layer and transparent oxide layer 2 is employed at the third layer in repeated order so as to employ transparent oxide layer at $(2n+1)$ the layer by all means. And amorphous oxide layer 4 as protective layer is coated on the transparent oxide layer. As the value (n) of $(2n+1)$ layers, 3 or less is employed in order to hold the visible light transmittance of 70 % or more. As the amorphous oxide layer 4, oxide, which contains at least one element selected from the group consisting of zirconium, titanium, hafnium, tin, tantalum and indium and at least one element selected from the group consisting of boron and silicon. The preferable thickness of the amorphous oxide layer is 100 - 400 Å.



a: $(2n+1)$ layers

(54) MANUFACTURE OF LAMINATED SHEET

(11) 3-178431 (A) (43) 2.8.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-208302 (22) 11.8.1989
 (71) MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD (72) TAKAFUMI ARAI(1)
 (51) Int. Cl.⁸. B32B15/08, H05K1/03

PURPOSE: To prevent surface wrinkle from developing and improve the heat resistance of the sheet concerned by a method wherein laminate in continuous form made of base material, which is produced by reacting multi-functional epoxy resin with phenolic hydroxide compound, and on the surface of which metal foil in continuous form is provided, is formed under heat and pressure, cut in lengths, and, after being heated up to heat distortion temperature, cooled down.

CONSTITUTION: Base material in continuous form made preferably of glass fabric or the like having large thickness controlling effect is impregnated with varnish produced by adding hardener and solvent to resin, which is formed by reacting multi-functional epoxy resin having the functionality of three or more with single compound or mixture of compounds with phenolic hydroxyl group such as ethorapromobisphenol A or the like at the temperature of 40°C or higher. The preferable range of loadings of the compounds is 1:1 - 1:0.7 in the equivalent ratio of the glycidyl ether group of the multi-functional epoxy resin to the phenolic hydroxyl group of the compounds. By heating the base material, resin-impregnated dry base material in continuous form is obtained. After being cut in lengths, the base material is heated up to the temperature exceeding its heat distortion temperature and then quenched to the temperature below its heat distortion temperature.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-178430

⑬ Int. Cl.⁹

B 32 B 9/00
7/02
C 03 C 17/36

識別記号

103

A

庁内整理番号

9045-4F
6804-4F
8017-4G

⑭ 公開 平成3年(1991)8月2日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全10頁)

⑮ 発明の名称 赤外反射物品

⑯ 特 願 平2-47137

⑰ 出 願 平2(1990)3月1日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)3月7日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-53009

㉑ 平1(1989)6月29日 ㉒ 日本(JP) ㉓ 特願 平1-165414

㉔ 平1(1989)9月1日 ㉕ 日本(JP) ㉖ 特願 平1-224490

㉗ 発 明 者 鈴木 巧 一 神奈川県横浜市旭区若葉台4-6-502
㉘ 発 明 者 多 田 昌 史 神奈川県横浜市神奈川区三枚町543
㉙ 発 明 者 安 藤 英 一 神奈川県横浜市旭区今宿町2617
㉚ 発 明 者 海 老 沢 純 一 東京都大田区東雪谷4-21-7
㉛ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
㉜ 代 理 人 弁理士 梅村 繁郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

赤外反射物品

2. 特許請求の範囲

- (1) 透明基体上に、第(2n+1)層目(n≧0)に透明酸化物層を、第2n層目(n≧1)に銀層を積層した合計(2n+1)層(n≧1)のコーティングが形成され、かかる(2n+1)層からなるコーティングの最外層上に、非晶質酸化物膜を設けたことを特徴とする赤外反射物品。
- (2) 可視光透過率が70%以上であることを特徴とする請求項1記載の赤外反射物品。
- (3) 非晶質酸化物膜が珪素又は珪素のうち少なくとも一種と、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、錫、タンタル、インジウムのうち少なくとも一種とを含む酸化物からなることを特徴とする請求項1又は2記載の赤外反射物品。
- (4) 非晶質酸化物膜の厚みが100Å以上400Å

以下であることを特徴とする請求項1～3いずれか1項記載の赤外反射物品。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は高透過率を有し、耐久性が改善された赤外反射物品に関するものである。

〔従来の技術〕

従来より、赤外反射物品として知られているものには、主に冷房負荷を軽減する目的で用いられるソーラーコントロールと呼ばれるタイプのものと、主に暖房負荷を軽減する目的で用いられるヒートミラーと呼ばれるタイプのものがある。後者に最低限必要とされる特性は可視域での高い透過率と赤外域での十分高い反射率である。従来、このタイプの熱線反射ガラスとしては

- (1) 金属の100Å程度の薄膜
(2) ドープされた酸化物半導体の膜
(3) 誘電体/金属/誘電体の3層構成

の3種類が知られていた。

これらのうち、(1)のタイプでは赤外域での反射率を十分高くするためには、金属膜の膜厚を大きくする必要があり、可視域での透過率が下がってしまう事が欠点となる。又、(2)のタイプの具体的材料としては SnO_2 、 In_2O_3 などが用いられているが、このタイプでは赤外域での反射率を十分高くするためには膜厚を5000Å以上にする必要があり、コスト的に不利である。これに対し、(3)のタイプでは金属膜を挟んだ誘電体膜が反射防止膜として作用するため、赤外域での十分高い反射率と可視域での高い透過率とを全体として1000Å以下の膜厚で実現できる。又、具体的な材料としては、この(3)のタイプの特徴を十分に引き出すために銀を誘電体の膜でサンドイッチした構成が広く用いられている(特公昭47-6315)。又、(3)のタイプにおいては一般に分光反射特性は可視域でU字型となり、反射色としては、紫系統の色調しか出すことができないが、(3)のタイプを繰り返して積層して誘電体/Ag/誘電体/Ag/誘

化や合せ加工する場所までの輸送中に容易には劣化しない新規な赤外反射物品を提供するものである。

[課題を解決するための手段]

本発明は、前述の問題点を解決すべくなされたものであり、透明基体上に、第 $(2n+1)$ 層目 $(n \geq 0)$ に透明酸化物層を、第 $2n$ 層目 $(n \geq 1)$ に銀層を積層した合計 $(2n+1)$ 層 $(n \geq 1)$ のコーティングが形成され、かかる $(2n+1)$ 層からなるコーティングの最外層上に、非晶質酸化物膜を設けたことを特徴とする赤外反射物品提供するものである。

第1図に本発明の赤外反射物品の一例の断面図を示す。

本発明の透明基板1としてはガラス、プラスチック、PET等を使用することができる。本発明の透明酸化物としては TiO_2 、 ZrO_2 、 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 Ta_2O_5 及びこれらの混合物などの比較的屈折率の大きい材料、例えば $n=1.7 \sim 2.5$ の屈折率を有する材料が用いられている。

電体の5層にする事によって色調のバリエーションを広げる事が可能である(特開昭63-239043号)。しかしながら、(3)のタイプのものにおいては、金属膜であるAg層の耐久性が非常に悪く、特に高湿度雰囲気中で容易に酸化したり、又マイグレーションを起こしてAg膜が凝集し、その特性が極端に低下したりする事がしばしば起こり得る。このため、この(3)のタイプのものは単板で使用できず、一般に複層化して用いられる。ところが、このAgの低耐久性のために複層化するまでの保存期間を短くしたり、保存状態を厳しく制限したりする必要が出てくる。又、その他にも製膜した単板状態の製品を複層化する場所までの輸送中にピンホールの発生など問題が生じる可能性がある。

[発明の解決しようとする課題]

本発明の目的は、従来技術が有していた前述の欠点を解消しようとするものであり、赤外域での非常に高い反射率と可視域での十分高い透過率を有しながら、単板状態での保存中や複層

本発明の膜構成としては基板1に接している第1層としては、透明酸化物層2が用いられ、第2層として銀層3、第3層として透明酸化物層2というように交互に繰り返され、 $(2n+1)$ 層目には必ず透明酸化物層2が用いられ、しかもこの $(2n+1)$ 層目の透明酸化物層2の上に非晶質酸化物層4が保護層としてコートされる。又 $(2n+1)$ 層の n の値としては、可視光線透過率を70%以上に保持するためには、3以下が適当と考えられる。本発明の好ましい態様における透明酸化物層2の膜厚範囲としては、使用する材料によって若干の変化があるが、おおよそ次の通りである。即ち、第1層としては200~600Å、第 $(2n+1)$ 層としては、100~400Å、その他の層としては400~1200Åである。これらの膜厚範囲は、可視域での高透過率を実現させるために設定されたものであり、膜厚がこの範囲を逸脱すると干渉条件からはずれ、反射防止効果が発揮されず、可視光線透過率が低下してしまう。又、本発明の透明酸化物層2は、各層と

も同じ材料から構成することが生産上の観点からは望ましいが、本発明はこれに限定されるものではなく、いずれか1層を他と異なる材料により構成しても良い。又、全ての層を異なる材料により構成しても良い。

一方、銀層3の膜厚は可視域での十分な透過率を確保するためと膜厚調整による反射色調の可変範囲を十分大きくとるために110Å以下である必要がある。即ち、銀膜が厚くなると可視域での透過率が減少し、70%以上の値を確保することが困難になる。一方、膜厚を薄くし過ぎると銀が島状膜となってしまう、所定の特性が得られなくなったり劣化しやすい状態になったりするため、銀の膜厚としては約60Å以上であることが望ましい。

本発明に使用される非晶質酸化物層4としては、特に限定されるものではないが、好ましくは、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、錫、タンタル、インジウムの群から選ばれた少なくとも一種と、硼素、珪素の群から選ばれた少な

くとも一種とを含む酸化物が好ましい。

以下、好ましくは800部以下、特に400部以下が良い。

表1は、具体的に本発明の非晶質酸化物層4に最適な各種非晶質酸化物膜の性質を示したものである。それぞれ表に挙げた組成のターゲットを用いて、反応性スパッタリングにより製膜したものである。結晶性は、薄膜X線回折により観測した。又、耐擦傷性は、砂消しゴムによる擦り試験の結果で、○は傷が殆どつかなかったもの、×は容易に傷が生じたものである。

耐摩耗性は、ターバー試験（摩耗輪CS-10F、加重500g、1000回転）の結果、ヘイズ4%以内のものを○、ヘイズ4%超のものを×とした。耐酸性は0.1N H₂SO₄中に240時間浸漬した結果、T_v（可視光透過率）、R_v（可視光反射率）の浸漬前に対する変化率が1%以内のものを○、1~4%のものを△、膜が溶解して消滅してしまったものを×とした。耐アルカリ性は0.1N NaOH中に240時間浸漬した結果、T_v、R_vの浸漬前に対する変化率が1%以内

かかる非晶質酸化物層4の組成は特に限定はないが、膜が非晶質化して耐擦傷性や信頼性向上のためには、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、錫、タンタル、インジウム、硼素、珪素の酸化物をそれぞれTiO₂、ZrO₂、HfO₂、SnO₂、Ta₂O₅、In₂O₃、B₂O₃、SiO₂と表わすとき、TiO₂、ZrO₂、HfO₂、SnO₂、Ta₂O₅、及びIn₂O₃から選ばれた酸化物の合計100部に対して、B₂O₃、SiO₂から選ばれた酸化物の合計がモル比で5部以上、好ましくは10部以上、特に20部以上あるのが良い。またB₂O₃の場合、あまり多いと化学的耐久性及び信頼性が低下するので、用途によっては、TiO₂、ZrO₂、HfO₂、SnO₂、Ta₂O₅、及びIn₂O₃から選ばれた酸化物の合計100部に対してモル比で200部以下好ましくは100部以下、特に50部以下が良い。SiO₂の場合は、あまり多いとアルカリに対する耐久性が低下するので、TiO₂、ZrO₂、HfO₂、SnO₂、Ta₂O₅、及びIn₂O₃から選ばれた酸化物の合計100部に対してモル比で1800部

のものを○、2%以内のものを△、膜が溶解してしまったものを×とした。煮沸テストは、1気圧下、100℃の水に2時間浸漬した後、T_v、R_vの浸漬前に対する変化率が1%以内であるとき○、1%超のとき×とした。

ZrB₂O₇膜に関しては、表1から明らかなように、膜中のBが少ないと結晶性の膜ができ、Bが多いと非晶質の膜ができる傾向があることがわかる。そして、結晶性の膜は耐擦傷性及び耐摩耗性が劣るのに対して非晶質の膜は優れていることがわかる。これは非晶質の膜は、表面が平滑である為であると考えられる。従って、ZrB₂O₇膜（膜中のZrに対するBの原子比xが0.10<x）の膜は耐擦傷性、耐摩耗性に優れている。B₂O₃膜は吸湿性で空気中の水分を吸収して溶けてしまうので、ZrB₂O₇膜においてx<4程度が好ましい。

ZrB₂O₇膜中のZrに対するO（酸素）の原子比は特に限定されないが、多すぎると膜構造が粗になりボソボソの膜になってしまうこと、又、

あまり少ないと膜が金属的になり透過率が低下したり膜の耐擦傷性が低下する傾向があることなどの理由により ZrO_2 と B_2O_3 の複合系となる量程度であることが好ましい。即ち、複合酸化物を $ZrO_2 + x B_2O_3$ と表すと、BがZrに対して原子比でx含まれる時に、 $y = 2 + 1.5x$ 程度であることが好ましい。

又、表1より、 ZrB_2O_7 膜中のBの量が増えるにつれ、膜の屈折率が低下する傾向があることがわかる。膜の組成と屈折率nとの関係を第2図(a)に示す。膜中のBを増やすことにより、屈折率nは2.0ぐらいから1.5程度まで低下する。

従って $0.10 < x < 4$ 、 $2 < y < 8$ の ZrB_2O_7 膜は良好な耐擦傷性及び耐摩耗性を有し、かつ、Bの量によって自由に屈折率を選択できる本発明の目的に好適な非晶質酸化物膜である。

さらに、表1に示したように、膜中のBの含有量が増えるにつれ、耐酸性、耐アルカリ性が劣化する傾向がある。 $x \geq 2.3$ で耐酸性が悪く

$z < 0.05$ だと、膜が非晶質化せず、十分な物理的耐久性が得られない。又、 $z \geq 19$ だと、耐アルカリ性が悪くなる。又、y($ZrSi_2O_7$ 膜中のZrに対するOの原子比)は、 ZrB_2O_7 膜について述べたのと同様の理由により、SiがZrに対して原子比でz含まれる時に、 $y = 2 + 2z$ 程度であることが好ましい。

又、 $ZrB_2Si_2O_{10}$ 膜も本発明の目的に合った膜である。かかる膜中のZrに対するBの原子比x、Siの原子比z、Oの原子比yは、 $x + z \geq 0.05$ であれば膜が非晶質化し、耐擦傷性及び耐摩耗性の高い膜となるので好ましい。

又、 $x + z < 19$ であれば耐アルカリ性も良好であるので、 $ZrB_2Si_2O_{10}$ 膜においては、 $0.05 \leq x + z < 19$ であるのが好ましい。ただし、上述のように、 B_2O_3 は吸湿性で空気中の水分を吸収して溶けてしまうため、 $ZrB_2Si_2O_{10}$ 膜中にあまり多く含有されない方がよい。具体的には、膜中において、O(酸素)以外のZr、B、Siの合計に対して、Zr<25原子%、かつSi<25原子%で

なり、 $x > 4$ で耐アルカリ性の低下及び煮沸テストで劣化を示すようになる。従って、空気中で露出した状態で使用される用途には、 ZrB_2O_7 ($x < 2.3$)の保護膜が好ましい。

以上のように、 ZrO_2 膜に酸化硼素 B_2O_3 を加えたことにより、膜が非晶質化し、表面が平滑化し、これが耐摩耗性及び耐擦傷性の向上に寄与していると考えられる。又、Bの量で屈折率の調節が可能となり、さらに、 ZrO_2 膜と比べて、内部応力が小さいため、接する膜との密着性の点で有利である。これは特に厚い膜を形成する場合に有利である。

次に、 $ZrSi_2O_7$ 膜に関しては、やはりアモルファスであり、耐擦傷性、耐摩耗性の高い膜が得られる。

屈折率については、 ZrO_2 ($n = 2.14$)と SiO_2 ($n = 1.46$)の間でその組成割合によって上下する(第2図(b)参照)。さらに詳しくは、 $ZrSi_2O_7$ 膜において、 $0.05 \leq z$ (膜中のZrに対するSiの原子比)<19であることが好ましい。

残りがBとなる程Bが含まれていると化学的耐久性が不十分となる。即ち、 $ZrB_2Si_2O_{10}$ 膜中のZr:B:Si(原子比)を1:x:zとすると、 $1 / (1 + x + z) < 0.25$ かつ $2 / (1 + x + z) < 0.25$ 、即ち、 $x + z - 3 > 0$ かつ $x - 3z + 1 > 0$ の組成は化学的耐久性が好ましくない。yは、 ZrB_2O_7 の場合に述べたのと同様の理由によりこの膜を $ZrO_2 + B_2O_3 + SiO_2$ の複合系と考えて、yは $2 + 1.5x + 2z$ 程度であることが好ましい。よってほぼ $2 < y < 40$ 程度であることが好ましい。BやSiの含有量が多い程 $ZrB_2Si_2O_{10}$ 膜の屈折率は低下する。 $ZrB_2Si_2O_{10}$ 膜の例を第2図(c)に示す。

Zr以外の金属、即ち、Ti、Hf、Sn、Ta、Inと、BとSiのうち少なくとも1種とを含む酸化物も同様に非晶質となり、十分な耐擦傷性、及び耐摩耗性が得られる。 $TiSi_2O_7$ 膜を表1のサンプル28に一例として示した。

以上、 ZrB_2O_7 系、 $ZrSi_2O_7$ 系、 $ZrB_2Si_2O_{10}$ 系等の膜において、上述の保護膜として必要な屈

折率を有するように、B や Si の添加量を調節すれば良い。

本発明において非晶質酸化物膜の屈折率 n は、膜厚にも依るが、干渉条件を維持して、可視光透過率 70% 以上を得るためには、 n は、2.1 以下 1.6 以上が好ましい。

表 1、第 2 図 (a) ~ (d) より、所望の屈折率に対して必要な組成がわかる。例えば ZrB_2O_7 系の膜については、 $n \leq 2.1$ とするためには $0.1 \leq x$ 、又、 $n \geq 1.6$ とするためには $x \leq 8$ とするのが好ましいが、上述したように化学的耐久性の点から $x < 4$ が好ましい。又、 $ZrSi_2O_7$ 系膜に関しては、 $n \leq 2.1$ とするためには $0.1 < z$ 、又、 $n \geq 1.6$ とするためには $z < 4$ であることが好ましい。

本発明の非晶質酸化物保護層を $(2n+1)$ 層目の透明酸化物の替りに置き換えて直接銀層に接触させてもよいが、直接接合させるとその耐久性は透明酸化物を介在させた場合程高くはない。この原因は現在のところ明らかではないが、非

第 1 層の透明酸化物層から非晶質酸化物保護層まで同一真空槽内で作成するのが特に好ましい、非晶質酸化物層をコートする前に一度大気中に出して、後から非晶質酸化物層を作成してもその効果を妨げるものではない。

又、本発明の赤外反射物品は付着力や耐久性を更に向上させる等の目的により、その基板との界面又は各層の界面において、その光学的特性を変化させない程度の膜厚をもった境界層が挿入されてもよい。本発明の用途としては、膜が形成されている側を内側にしてもう一枚の基板を空気中空層を介して複層化した低放射率ガラス (Low Emissivity ガラス) や冷凍ショーケースの扉、あるいは、膜が形成されている側を内側にして中間膜を介して接合した自動車や建築用等の合わせガラスなどにも用いることができる。

本発明の赤外反射物品は、銀層を有しているのでシート抵抗値が低いため、電磁波を遮蔽することもできるので、インテリジェントビル

晶質酸化物中の酸素と銀が何らかの副反応をするためではないかと考えられる。このため、非晶質酸化物層と銀層の間には透明酸化物層が介在している方が好ましい。

本発明における非晶質酸化物層 4 の膜厚は、可視域での高透過率を実現するために、透明酸化物層とバランスをとって調整を行なう必要があるが、好ましくは 100 Å ~ 500 Å 特に 100 Å ~ 400 Å が優れている。この膜厚以下であると、保護層としての役割を十分に果たすことができなくなり、又、屈折率にもよるが、この膜厚以上であると、干渉条件を維持して、可視域での 70% 以上の透過率を実現するのが難しくなるからである。

本発明の赤外反射物品の形成方法としては、特に限定されるものではなく、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などが可能であるが、大面積コーティングが必要な場合は、均一性に優れる反応性スパッタリング法が好ましい。又、本発明の赤外反射物品は

等における電磁波遮蔽窓や間仕切にも使用できる。

〔作用〕

本発明における非晶質酸化物膜による保護機構は必ずしも明確でないが、ガラス構成要素である珪素や酸素を添加することにより膜を非晶質化するという所にポイントがあると考えられる。透明酸化物層と銀層を交互に積層した赤外反射物品における劣化機構の一番の要因は、銀の酸化であると考えられる。そして、その酸化反応が起こるためには、酸素や水分が拡散する必要があり、膜が結晶質であると粒界が拡散経路となり、反応が起こり易い。そこで保護層として結晶粒界のない非晶質層を拡散のバリアとして働かせることによって、その耐久性を改善としているものと考えられる。

〔実施例〕

以下に本発明の実施例について説明する。

実施例 1

マグネトロン D.C. スパッタ装置の陰極上に金

属Zn、金属Ag、及びZr-B (Zr:B = 7 : 3) のターゲットをセットした。研磨等の方法で2mm厚のソーダライムガラス基板を十分に洗浄、乾燥した後、真空槽内に入れ、油拡散ポンプで 1×10^{-8} Torr以下まで排気した。この際、基板加熱は行なわなかった。次に、 O_2 ガスを真空系内へ導入し、その圧力が 3.0×10^{-8} Torrになるように調節した。この状態で金属Znターゲットへ 5.2 W/cm^2 のパワーを印加して、ZnO膜を400 Å製膜した。次に真空系内の雰囲気を100 %純Arガスに完全に置換し、その圧力が 3.5×10^{-8} Torrになるように調節した。この状態で金属Agターゲットへ 0.8 W/cm^2 のパワーを印加して、Ag膜を150 Å製膜した。次に再び、真空系内の雰囲気を100 % O_2 ガスに戻し、やはり 3.0×10^{-8} Torrの圧力で、空気側にZnO膜を200 Å製膜した。最後の真空系内の雰囲気をAr/ O_2 = 7/3の混ガスにして 3.5×10^{-8} Torrの圧力で、Zr-Bターゲットへ 7.8 W/cm^2 のパワーを印加して、ZrBxOy膜を保護層として200 Å製膜した。

した後の透過率は78.6%で、目視で観察しても端部に極薄いHazeが認められるだけで、中心部はほとんど変化がなかった。

実施例3

実施例1と同様の手順で、第1層としてZnO膜を400 Å、第2層としてAg膜を100 Å、第3層としてZnO膜を800 Å製膜した後、ZrSi₃ターゲットを用いて、第4層としてZrSi₃O₂膜を240 Å保護層として製膜した。こうして得られた試料の可視光線透過率は76.2%であった。このサンプルを50℃95% RH雰囲気中に53時間放置した後の透過率は77.0%で、目視で観察しても全く変化がなかった。又、同試料をウェザーメーター中に36時間放置した後の透過率は78.5%で、目視で観察しても端部に極薄いHazeが認められるだけで、中心部はほとんど変化がなかった。

実施例4

実施例2と同様の手順で、第1層としてZnO膜を400 Å、第2層としてAg膜を100 Å、第3

こうして得られた試料の可視光線透過率は75.9%であった。このサンプルを50℃95% RH雰囲気中に46時間放置すると、その可視光線透過率は77.4%に変化したが、目視で観察した結果では全く変化がなかった。又、膜の表面に故意に指紋をつけて、50℃95% RH雰囲気中に19時間放置すると指紋部にわずかに小さなピンホールが認められる程度であった。

実施例2

実施例1と同様の手順で、第1層としてZnO膜を400 Å、第2層としてAg膜を100 Å、第3層としてZnO膜を800 Å製膜した後、再びAg膜を第4層として100 Å、ZnO膜を第5層として100 Å製膜し、その上にやはり実施例1と同様の手順でZrBxOy膜を300 Å保護層として製膜した。こうして得られた試料の可視光線透過率は80.2%であった。このサンプルを50℃95% RH雰囲気中に53時間放置した後の透過率は80.1%で、目視で観察しても全く変化がなかった。又、同試料をウェザーメーター中に36時間放置

層としてZnO膜を800 Å製膜した後、再びAg膜を第4層として100 Å、ZnO膜を第5層として100 Å製膜し、その上にZr-Siターゲット (Zr:Si = (8:2)) を用いてZrSi₃O₂膜を300 Å保護層として製膜した。こうして得られた試料の可視光線透過率は79.8%であった。このサンプルを50℃95% RH雰囲気中に53時間放置した後の透過率は79.2%で、目視で観察しても全く変化がなかった。又、同試料をウェザーメーター中に36時間放置した後の透過率は78.6%で、目視で観察しても端部に極薄いHazeが認められるだけで、中心部はほとんど変化がなかった。

比較例1

実施例1と同様の手順で、第1層としてZnO膜を400 Å、第2層としてAg膜を150 Å、第3層としてZnO膜を400 Å製膜して、その上に保護膜を設けなかった。こうして得られた試料の可視光線透過率は78.4%であった。このサンプルを50℃95% RH雰囲気中に46時間放置した後の

透過率は75.4%で、変化量はそれ程大きくなかったが、目視で観察したところ、全面にピンホールが観察された。又、膜の表面に故意に指紋をつけて、50℃95%RH雰囲気中に19時間放置すると指紋部は完全に変色しHaze状態になっていた。

比較例 2

ターゲットとして金属Znのかわりに、金属Snをセッティングして実施例1と同様の手順で、第1層としてSnO₂膜を400Å、第2層としてAg膜を110Å、第3層としてSnO₂膜を400Å製膜した。比較例1と同じように保護層を設けなかった。なお、SnO₂膜の製膜条件は100%純O₂のガス雰囲気中で圧力は 3.0×10^{-6} Torr、印加パワーは4.8W/cm²であった。

こうして得られた試料の可視光線透過率は84.7%であった。このサンプルを50℃95%RH雰囲気中に53時間放置した後の透過率は73.6%で、全面に曇状のHazeが発生し、ピンホールも多かった。又、膜の表面に故意に指紋をつけ

て19時間放置した所、指紋部にかなり大きなピンホールが発生した。又、同試料をウェザーメーター中に36時間放置した後の透過率は82.6%で、目視で観察すると全面が薄いHaze状態になっていた。

表 1 (その1)

サンプル No	ターゲット 構成物質	ターゲット組成 (原子%)	製 膜 法 【雰囲気ガス】	膜 組 成			耐酸性	耐アルカリ性	煮沸 テスト	耐 擦傷性	耐 摩耗性	屈折率 n	結晶性	備 考
				B (%)	Si (%)	O (%)								
比較例	Zr	Zr	DC スパッタリング法 【Ar + O ₂ 】	—	—	—	○	○	○	×	×	2.14	結晶質	ZrO ₂ 膜
実施例 1	Zr-ZrO ₂	91Zr-9B		0.098	—	2.1	○	○	○	×	×	2.1	結晶質	ZrB ₂ O ₃ 膜
2	Zr-ZrO ₂	89Zr-11B		0.12	—	2.2	○	○	○	○	○	2.1	アモルファス	
3	Zr-ZrO ₂	70Zr-30B		0.43	—	2.6	○	○	○	○	○	2.05	アモルファス	
4	Zr-ZrO ₂	50Zr-50B		1	—	3.5	○	○	○	○	○	2.0	アモルファス	
5	Zr-ZrO ₂	40Zr-60B		1.5	—	4.3	○	○	○	○	○	1.85	アモルファス	
6	ZrO ₂	33Zr-67B		2	—	5	○	○	○	○	○	1.80	アモルファス	
7	ZrB ₂ -B	30Zr-70B		2.3	—	5.5	△	○	○	○	○	1.75	アモルファス	
8	ZrB ₂ -B	20Zr-80B		4	—	8	×	×	×	○	○	1.70	アモルファス	
9	ZrB ₂ -ZrO ₂	33.3Zr-3.3B-63.3O	RF スパッタリング法 【Ar + O ₂ 】	0.10	—	2.18	○	○	○	×	×	2.1	結晶質	
10	ZrB ₂ -ZrO ₂	33.3Zr-33.3B-33.3O		1	—	3.5	○	○	○	○	○	2.0	アモルファス	
11	ZrB ₂ -ZrO ₂	33Zr-63B-4O		1.9	—	4.85	○	○	○	○	○	1.82	アモルファス	

表 1 (その2)

サンプル No.	ターゲット 構成物質	ターゲット組成 (原子%)	製膜法 【雰囲気ガス】	膜組成			耐酸性	耐アル カリ性	腐蝕 テスト	耐 擦傷性	耐 摩耗性	屈折率 n	結晶性	備 考
				B (%)	Si (%)	O (%)								
12	Zr-ZrSi ₂	95Zr-5Si	DC スパッタリング法 【Ar + O ₂ 】	—	0.045	2.1	○	○	○	×	×	2.13	結晶質	ZrSi ₂ O ₂ 膜
13	Zr-ZrSi ₂	91Zr-9Si		—	0.1	2.2	○	○	○	○	○	2.12	アモルファス	
14	Zr-ZrSi ₂	80Zr-20Si		—	0.25	2.5	○	○	○	○	○	2.05	アモルファス	
15	Zr-ZrSi ₂	70Zr-30Si		—	0.4	2.9	○	○	○	○	○	1.92	アモルファス	
16	Zr-ZrSi ₂	50Zr-50Si		—	1	4	○	○	○	○	○	1.75	アモルファス	
17	ZrSi ₂	33Zr-67Si		—	2.0	6.0	○	○	○	○	○	1.71	アモルファス	
18	ZrSi ₂ -Si	20Zr-80Si		—	4	10	○	○	○	○	○	1.57	アモルファス	
19	ZrSi ₂ -Si	10Zr-90Si		—	9	20	○	○	○	○	○	1.50	アモルファス	
20	ZrSi ₂ -Si	5 Zr-95Si		—	19	40	○	△	○	○	○	1.47	アモルファス	
21	Zr-ZrB ₂ -ZrSi ₂	96Zr-2B-2Si		0.02	0.02	2.07	○	○	○	×	×	2.12	結晶質	ZrB ₂ Si ₂ O ₂ 膜
22	ZrB ₂ -ZrSi ₂	33Zr-33B-33Si		1	1	5.5	○	○	○	○	○	1.74	アモルファス	
23	ZrB ₂ -ZrSi ₂ -Si	20Zr-20B-60Si		1	3	9.5	○	○	○	○	○	1.63	アモルファス	
24	ZrB ₂ -Si	9 Zr-18B-73Si		2	8	21	○	○	○	○	○	1.5	アモルファス	
25	ZrB ₂ -ZrSi ₂ -Si	10Zr-10B-80Si		1	8	19.5	○	○	○	○	○	1.5	アモルファス	
26	ZrB ₂ -ZrSi ₂ -Si	5Zr-5B-90Si		1	18	39.5	○	○	○	○	○	1.49	アモルファス	
27	ZrB ₂ -ZrSi ₂ -B	20Zr-60B-20Si		3	1	8.5	×	×	×	○	○	1.63	アモルファス	
28	TiSi ₂ -Si	24Ti-76Si		—	3.2	8.4	○	○	○	○	○	1.66	アモルファス	TiSi ₂ O ₂ 膜

〔発明の効果〕

以上のように本発明においては、非晶質酸化物層をオーバーコートすることによって、薄膜がAg膜の酸化による劣化を防ぐバリアー層の働きをして、透明酸化物層と銀層を交互に積層した赤外反射物品の単板での耐久性を向上させることができる。

又、本発明においては、硼素、珪素を含む非晶質酸化物層をオーバーコートすることにより、表面平滑性が向上し、耐擦傷性が向上する。更に粒界消失により水分や酸、アルカリなどが内部に浸透するのを抑制し、又Agのようにマイグレーションし易いもの場合には、それが粒界を通過して逆に表面に拡散し劣化するのを防いでいる。これにより耐久性の優れた赤外反射物品を得ることができるものである。

このため、単板での耐候性が向上する上に、更に通常品よりも傷がつきにくいという効果も認められる。

硼素、あるいは珪素、又は両者の合せた量を

適切に選ぶことにより屈折率を1.5 ~ 2.1と広い範囲で調節できるので保護膜に光学膜の機能を併せ持たせることが可能である。これにより光学設計の自由度が増大し、又膜構成の簡素化につながるため生産性向上面での寄与も大きい。

又、Agに添加物などを加えてAgの耐久性を改良することによって、この非晶質酸化物保護コートの効果を一層高めることが可能であると考えられる。

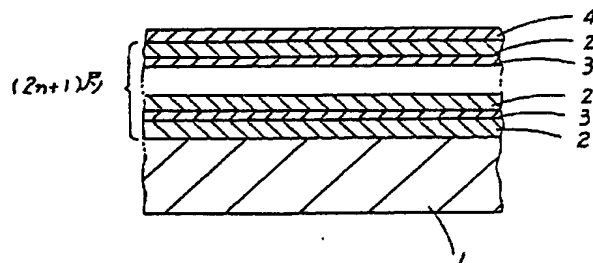
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る赤外反射物品の一例の断面図である。

第2図(a)はZrB₂O₂膜中のBの含有量と膜の屈折率nとの関係を示した図である。第2図(b)はZrSi₂O₂膜中のSiの含有量とnとの関係を、第2図(c)はZrB₂Si₂O₂膜中のSiの含有量とnとの関係を示した図、第2図(d)はTiSi₂O₂膜中のSiの含有量とnとの関係図であ

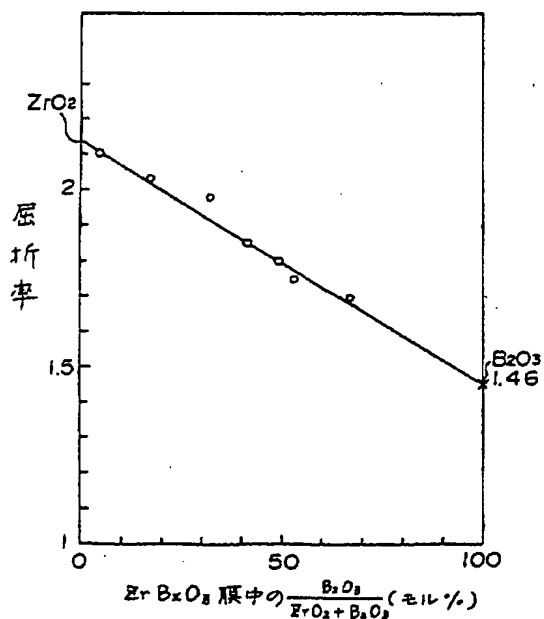
る。

- 1 : 透明基体
- 2 : 透明酸化物層
- 3 : 銀 層
- 4 : 非晶質酸化物膜

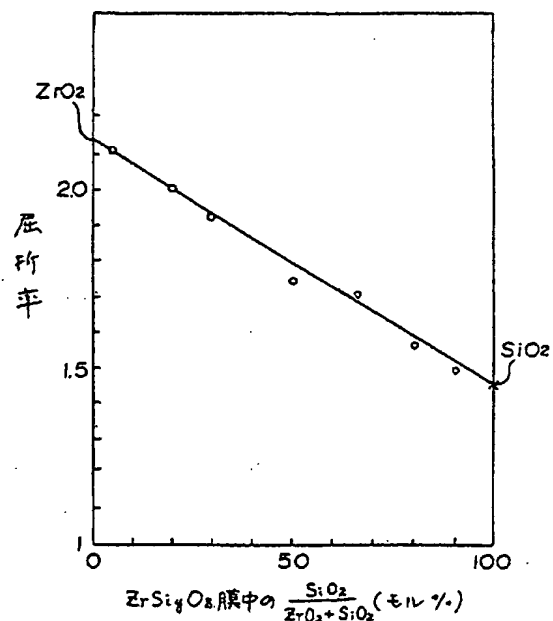


第 1 図

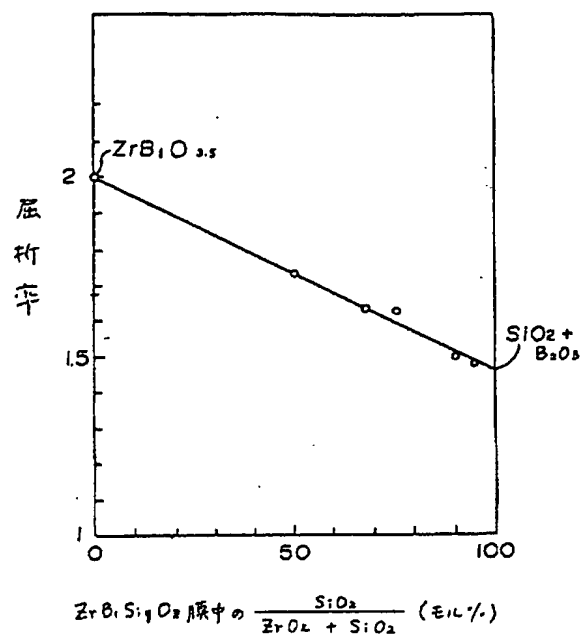
代理人 梅村 繁 名



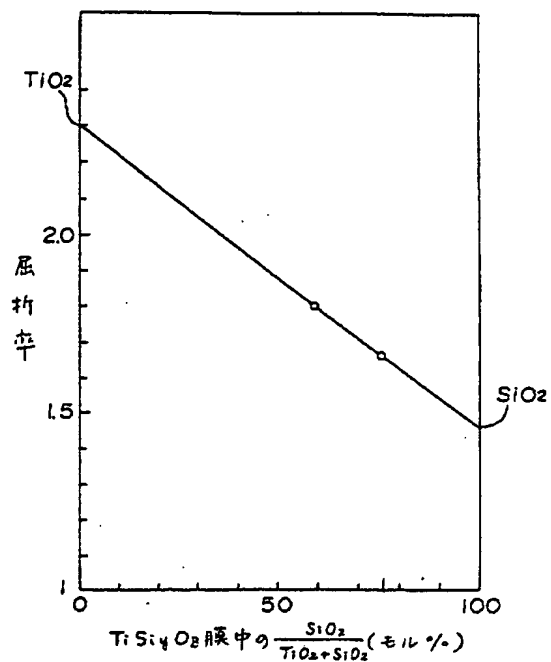
第 2 図 (a)



第 2 図 (b)



第 2 図 (c)



第 2 図 (d)